Über die Abspaltung von Kohlenoxyd

aus

α,α-Diarylpropionsäuren.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Eugen Reintke

aus Schederberge (Westfalen).

Halle a. S.
Wischan & Burkhardt.
1905.

Vorliegende Arbeit wurde Weihnachten 1903 begonnen und im Januar 1905 vollendet.

Es sei mir auch hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und die liebevolle Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0039

Einleitung.

Schon längst war bekannt, daß organische Säuren unter gewissen Bedingungen mit Leichtigkeit Kohlendioxyd abzuspalten vermögen.

So ist dieses bei Säuren, in welchen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom haften, wie bei der Malonsäure, schon beim bloßen Erhitzen über den Schmelzpunkt der Fall und zwar so, daß ein Molekül Kohlendioxyd losgelöst wird:

$$CH_2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = CH_3 COOH + CO_2.$$

Bei Säuren, in welchen ein Halogenatom und ein Carboxyl an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wird Kohlendioxyd durch Sodalösung schon in der Kälte eliminiert[1]) wie bei der phenylierten α-Jodpropionsäure:

$$C_6H_5.CH_2.CH. \begin{matrix} J \\ COOH \end{matrix} = C_6H_5.CH:CH_2 + HJ + CO_2.$$

Im allgemeinen wird bei Säuren eine mehr oder minder glatte Abspaltung von Kohlendioxyd durch Glühen der Calcium- oder Baryumsalze mit Natronkalk oder Baryumoxyd[2]) bewirkt:

$$CH_3 COOH + BaO = BaCO_3 + CH_4.$$

---

[1]) Fittig, Ann. d. Chem. **195**, 170 (1879).

[2]) Wurster, Ambühl, Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 213 (1874).

Bei aromatischen Säuren kann zu diesem Zweck auch Natronhydrat verwendet werden[1]):

$$C_6H_5COOH + 2NaOH = C_6H_6 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Weit weniger studiert waren die Säuren bisher auf ihre Fähigkeit Kohlenmonoxyd abzuspalten, wenngleich schon festgestellt war, daß die Oxalsäure beim Erhitzen neben Kohlendioxyd auch Kohlenmonoxyd liefert:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CO + H_2O,$$

und daß α-Oxysäuren, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd abzuspalten vermögen, z. B. die Aethylidenmilchsäure[2]) (auch ihre Salze):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CH_3CHO + H_2O + CO.$$

Noch merkwürdiger sind zwei andere Abspaltungen von Kohlenoxyd und zwar die aus Oxalessigester (und seinen Analogen):

$$\begin{matrix} CO-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} + CO,$$

und aus α-Brom-propionylphenylessigester:

$$CH_3 . CH_2 . CO . CBr(C_6H_5) . COOR.$$

Erstere wurde von W. Wislicenus[3]) beobachtet

[1]) Barth, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1255 (1879).
[2]) Pelouze, Ann. d. Chem. **53**, 121 (1845).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 793 u. 1091 (1894).

beim Destillieren des Oxalessigesters. Er nannte sie „Kohlenoxydspaltung“ in Anlehnung an die Ausdrücke „Säure- und Ketonspaltung“, die als weitere Zersetzungen des Oxalessigesters in Frage kommen, und die im Sinne der Schemata:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC - CO \vdots CH_2 - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad HO \vdots H \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC - CO - CH_2 \vdots COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad H \vdots OH \end{array}$$

verlaufen, ganz wie bei dem Acetessigester.

Die zweite Reaktion dieser Art, jedoch mit gleichzeitigem Austritt von Bromwasserstoffsäure fanden Dimroth und Feuchter[1]) bei der Wasserdampfdestillation von α-Brom-Propionylphenylessigester:

$$CH_3 . CHH . CO . CBr(C_6H_5) . COOR =$$
$$CO + HBr + CH_3 . CH : C(C_6H_5) . COOR,$$

der bei der genannten Behandlung in Methyl-Atropasäureester übergeht.

Noch bevor diese zweite Reaktion aufgefunden war, beginnt die Reihe der Arbeiten, durch welche zuerst einwertige Carbonsäuren verschiedener Art auf ihr Vermögen, Kohlenoxyd abzuspalten, systematisch untersucht wurden.

Diese Studien wurden zuerst bei der p-Oxytriphenylessigsäure,

$$(C_6H_5)_2C(C_6H_4OH) . COOH,$$

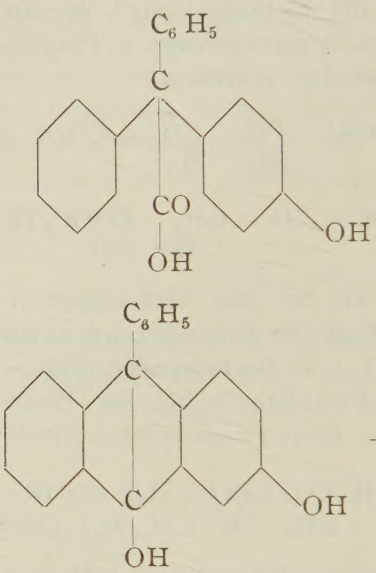
von Bistrzycki und Herbst[2]) durchgeführt.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2252 (1903).

[2]) Ebenda **34**, 3073 (1901).

In der Absicht, diese Säure in ein Oxy-phenyl-anthranol überzuführen:



unterwarfen sie die genannten Autoren der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Es zeigte sich indessen, daß die obige Reaktion nicht eintrat, sondern daß die Säure unter Entwicklung von Kohlenoxyd in p-Oxytriphenylcarbinol:

$$(C_6H_5)_2\,C(OH)\,.\,(C_6H_4OH),$$

überging.

Das Nächstliegende wäre nun gewesen, festzustellen, wie sich die Triphenylessigsäure selbst,

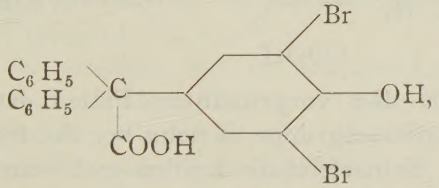
$$(C_6H_5)_3\,C\,.\,COOH,$$

gegenüber konz. Schwefelsäure verhalten würde; doch war dieselbe bis dahin so schwer zugänglich, daß ihre Untersuchung verschoben wurde. Nachdem die

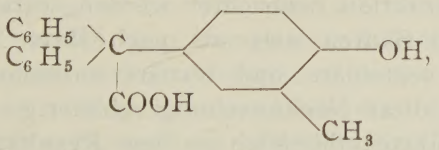
Säure jedoch späterhin von Bistrzycki und Herbst[1]) in bequemer Weise aus der Diphenylchloressigsäure, $(C_6H_5)_2$ CCl . COOH, die ihrerseits wiederum unschwer aus der Benzilsäure, $(C_6H_5)_2$ C(OH) . COOH, zu erhalten ist, gewonnen worden war, wurde auch sie auf ihre Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, geprüft.

Bistrzycki und Gyr[2]) stellten dabei fest, daß sich die Triphenylessigsäure bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe ohne sichtbare Kohlenoxydentwicklung löst. Letztere tritt erst bei gelindem Erwärmen ein und ist bei 70—80° quantitativ. Beim Eingießen der rückständigen Schwefelsäure-Lösung in Wasser scheidet sich das erwartete Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3$ C(OH), aus.

Vorher schon war die analoge Kohlenoxydabspaltung bei der Dibromoxytriphenylessigsäure[3]),



ferner von Bistrzycki und Zurbriggen[4]) bei der o- und m- Kresyldiphenylessigsäure,



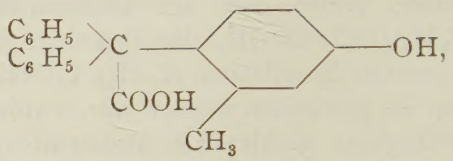
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 145 (1903).

[2]) Ebenda **38**, 839 (1905), Anm. 2.

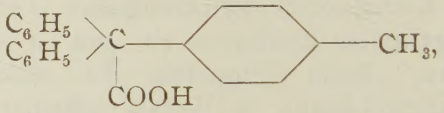
[3]) Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3078 (1901).

[4]) Ebenda **36**, 3558 (1901).

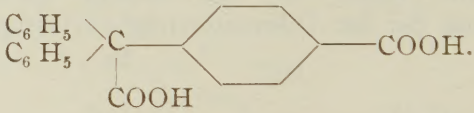
beziehungsweise



durchgeführt worden, desgleichen bei der Diphenyl-p-tolylessigsäure [1]),



und der p-Carboxytriphenylessigsäure [2]),



In all den vorgenannten Fällen ist es eine tertiäre Carboxylgruppe, welche bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd liefert.

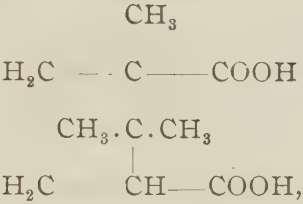
Es lag daher nahe, festzustellen, ob etwa bei andern tertiären Säuren schon gelegentlich die gleiche Reaktion beobachtet worden wäre. Da die bekannten Säuren nirgends nach ihrer Natur als primäre, sekundäre und tertiäre zusammengestellt sind, war diese Nachforschung schwierig.

Sie führte schließlich zu dem Resultat, daß bei einer tertiären Säure schon vor langer Zeit die

[1]) Bistrzycki und Schick, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 662 (1904).

[2]) Bistrzycki und Gyr, ebenda. **37**, 656 (1904).

gleiche Reaktion beobachtet worden ist, nämlich bei der Kamphersäure:



die nach Philipp Walther[1]) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet und in die sogenannte Sulfocamphylsäure:

übergeht.

Näheres über den Verlauf dieser Reaktion und über die Konstitution der entstehenden Sulfosäure ist nicht bekannt.

Es sei erwähnt, daß im hiesigen Laboratorium bei gewissen tertiären Säuren eine ähnliche Kohlenoxydentwicklung unter Eintritt eines Schwefelsäurerestes inzwischen festgestellt worden ist.

Nach all diesen Beobachtungen schien es geboten, den Geltungsbereich dieser Reaktion durch Untersuchung weiterer Säuren zu ermitteln.

Es wurden jetzt zu diesem Zwecke in erster Linie andere tertiäre Säuren in Arbeit genommen und zwar solche, bei denen die drei Arylgruppen der Triphenylessigsäure nacheinander durch ein, zwei oder drei Alkyle vertreten waren, also die Methyldiphenyl-, $(C_6H_5)_2C(CH_3).COOH$, ferner die

[1]) Ann. de chimie et de physique. 2. Série, **74**, 38 (1840); 3. Série **9**, 177 (1843).

Dimethylphenyl-, $(CH_3)_2 C(C_6H_5) . COOH$, und endlich die Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3 C . COOH$.

Diese Studien bezweckten festzustellen, ob die Natur der drei kohlenstoffhaltigen Radikale, welche in den tertiären Säuren an das gleiche Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe gebunden sind, auf die Reaktion von Einfluß ist.

Auch sekundäre und primäre Säuren werden im hiesigen Laboratorium auf die Beständigkeit ihrer Carboxylgruppe gegenüber konz. Schwefelsäure bereits geprüft.

Die vorliegende Arbeit handelt über die Alkyldiarylessigsäuren, mit deren Untersuchung mich Herr Prof. Dr. Bistrzycki betraute.

Experimenteller Teil.

Die Ausgangsmaterialien.

1. Die für die vorliegende Arbeit in Betracht kommende Brenztraubensäure, $CH_3 . CO . COOH$, das toluol- und thiophenfreie Benzol, das Toluol, sowie das o-, m- und p-Xylol wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

2. Die $\alpha\alpha$-Diphenylpropionsäure,

$$CH_3 . C(C_6H_5)_2 . COOH,$$

wurde nach C. Boettinger[1]) durch Kondensation von Brenztraubensäure mit Benzol vermittels konzentrierter Schwefelsäure bei — 10° hergestellt.

3. Die $\alpha\alpha$-Ditolylpropionsäure,

$$CH_3 . C(C_6H_4CH_3)_2 . COOH,$$

wurde nach der Vorschrift von A. Haiss[2]) in folgender Weise erhalten:

In etwa 80 ccm destillierte Schwefelsäure, die auf — 10° abgekühlt war, wurden 10 g Brenztraubensäure unter starkem Umrühren tropfenweise eingetragen, so daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Darauf wurden allmählich 30 g Toluol (fast 3 Mol.) hinzugegeben und das Gemisch etwa zwei bis drei Stunden gut durchgerührt, wobei die Temperatur stets unter 0° gehalten wurde.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1595 (1881).

[2]) Ebenda **15**, 1474 (1882).

Die alsdann in der schwefelsauren Flüssigkeit bereits vorhandenen Kristalle setzten sich auf Zusatz von 40 g absolutem, auf 0° abgekühltem Alkohol ab und wurden im Scheidetrichter von der braunroten Lösung getrennt.

Nachdem der so gewonnene Kristallbrei mit wenigen ccm verdünntem Alkohol ausgewaschen und getrocknet war, zeigte das Produkt in Übereinstimmung mit Boettingers Angabe den Schmelzpunkt 151–152°.

A. Untersuchung der Säure aus Brenztraubensäure und Toluol.

as-Di-p-tolyläthylen,

$CH_2 : C(C_6H_4CH_3)_2$.

5 g Methylditolylessigsäure, auch *αα* Ditolylpropionsäure genannt, wurden mit etwa 100 ccm destillierter Schwefelsäure unter Umschütteln übergossen. Binnen drei bis vier Stunden ging die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung, indem ein Gas anfänglich unter Schäumen entwich. Nachdem die klare, braungelbe Lösung in etwa 400 ccm Wasser von Zimmertemperatur unter ständigem Umrühren, in dünnem Strahle eingetragen war, schied sich ein weißes Öl ab, das beim Stehen über Nacht erstarrte.

Dieses Produkt, dessen Ausbeute roh etwa $3^1/_4$ g beträgt, schmilzt bei 59°. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, wie auch in heißem Alkohol, aus dem es bequem umzukristallisieren ist.

Die Kristalle bilden farblose, glänzende Täfelchen von rhombischer Form und schmelzen bei 61°.

Für die Analyse wurden sie fein gepulvert und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

I. 0,1832 g Substanz gaben
0,6218 g Kohlendioxyd und
0,1314 g Wasser.

II. 0,1936 g Substanz gaben
0,6532 g Kohlendioxyd und
0,1361 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{16}$:
C	92,56	92,02	92,31 %
H	7,96	7,81	7,69 %.

Diese Analysen zeigen, daß hier ein Kohlenwasserstoff vorliegt. Nach den in der Einleitung (Seite 8) geschilderten Erfahrungen bei andern tertiären Säuren hätte man erwarten können, daß in diesem Falle unter Abspaltung von Kohlenoxyd ein Carbinol von der Formel:

$$(CH_3\,C_6\,H_4)_2\,C(OH)\,CH_3$$

entstanden wäre.

Es fragte sich nun zunächst, ob das entwickelte Gas wirklich Kohlenmonoxyd und nicht etwa Kohlendioxyd sei. Schon Boettinger hatte nämlich die Zersetzbarkeit der αα-Diphenylpropionsäure durch konzentrierte Schwefelsäure bei der Darstellung beobachtet. Er schreibt vor, daß die Temperatur des Gemisches von Brenztraubensäure Benzol und konz. Schwefelsäure nicht über 10° steigen darf, „denn sonst", sagt er „tritt tiefere Zersetzung ein, welche sich durch das Auftreten von Kohlensäure-Blasen

dokumentiert und zu einem Kohlenwasserstoffe führt", den er vermutungsweise als Triphenyläthan anspricht.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das aus der Säure entwickelte Gas quantitativ aufgefangen und qualitativ geprüft, was folgendermaßen ausgeführt wurde.

Ein Kölbchen, an das ein Gasableitungsrohr seitlich angeblasen war, wurde mit einer gewogenen Menge Substanz beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Öffnungen ein Gaszuleitungsrohr, ein Tropftrichter und ein Thermometer steckten. Alsdann wurde das Einleitungsrohr mit einer zum Teil mit Natriumbicarbonat gefüllten Röhre, das Ableitungsrohr mit einem gewöhnlichen Stickstoffapparat verbunden.

Sobald die Luft beim Erhitzen des Bicarbonates durch das entwickelte Kohlendioxyd aus dem Apparat verdrängt war, wurden mittelst des Tropftrichters etwa 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure in das Kölbchen gebracht und das anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur entweichende, später durch gelindes Erwärmen auf etwa 30—40° zur Entwicklung gelangende Gas in derselben Weise wie bei einer Stickstoffbestimmung aufgefangen.

I. 0,6246 g Substanz gaben 59,3 ccm CO bei 15° und 708 mm Druck.

II. 0,3340 g Substanz gaben 31,8 ccm CO bei 15° und 724 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17} H_{18} O_2 - CO$:
CO 10,43	10,65	11,02 %

Bei der qualitativen Probe wurde das Gas entzündet, wobei es mit blauer Flamme verbrannte, wie es von Kohlenoxyd zu erwarten war.

Nachdem die quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd auf diese Weise sichergestellt war, wurde die Untersuchung des hinterbliebenen Produktes wieder aufgenommen.

Das Nächstliegende war nun, anzunehmen, daß der durch Kohlenoxyd-Abspaltung primär gebildete Alkohol bei intermolekularem Wasseraustritt in den zugehörigen Aethylenkohlenwasserstoff,

$$(CH_3\,C_6H_4)_2\,C:CH_2,$$

übergegangen wäre.

Allein dieser Vermutung widersprach der Umstand, daß dieses Di-p-tolylaethylen von Hepp[1]) bereits dargestellt und als ein Oel beschrieben worden war.

Daher wurde nunmehr die Molekulargröße des vorliegenden Kohlenwasserstoffs nach dem Verfahren von V. und C. Meyer mit der Heizvorrichtung von Lothar Meyer[2]) bestimmt:

0,0872 g Substanz gaben 12,5 ccm Luft bei 15° und 713 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}$:
M = 178	M = 208.

Man könnte den Einwand machen, daß die hierbei angewandte hohe Temperatur etwa entpoly-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1413 (1874).

[2]) Ebenda **13**. 991 (1880); **16**. 1091 (1883); **22**. 879 (1889): vergl. auch Elbs, Journal f. prakt. Chem. (N. F.) **35**, 468 (1887) Anm. 1.

merisierend gewirkt haben könnte, wie dieses der Fall ist bei den ungesättigten Verbindungen von der Formel:

$$\begin{matrix} R \\ H_3C \end{matrix} \diagdown\!\diagup C : CH_2,$$

die nach Béhal[1]) durch Einwirkung von Organometallderivaten (Magnesiummethyljodid) auf cyklische Ester erhalten werden.

Béhal führt nämlich an, daß diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich meistens zu kristallisierten Verbindungen dimerisieren, die sich beim Erhitzen in zwei Moleküle der monomeren spalten.

Diese Bedenken jedoch wurden dadurch hinfällig, daß auch zwei — von Herrn Dr. Dziewoński freundlichst ausgeführte — Bestimmungen in Chloroformlösung nach Beckmanns ebullioskopischer Methode zu mono-molekularen Werten führten:

Gefunden:		Berechnet für
I	II	$C_{16}H_{16}$:
M = 214,	206	M = 208.

Unter diesen Umständen wurde ein direkter Vergleich des vorliegenden Kohlenwasserstoffs mit dem von Hepp notwendig. Letzterer hatte ein Ditolyläthylen erhalten, indem er Dichloräther und Toluol mit konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung versetzte und das zunächst entstandene ölige Ditolylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge kochte:

$$CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5 \quad H_2SO_4 =$$
$$CH_2Cl.CHO + C_2H_5O.SO_2OH + HCl.$$
$$CH_2Cl.CHO + 2C_6H_5.CH_3 =$$
$$CH_2Cl.CH(C_6H_4CH_3)_2 + H_2O.$$

[1]) Chem. Centralblatt 1901 I, 725.

$$CH_2\,Cl\,.\,CH\,(C_6\,H_4\,CH_3)_2 - HCl = CH_2 : C\,(C_6\,H_4\,CH_3)_2.$$

Zur Wiederholung dieses Versuches wurden 11,7 g Dichloräther und 15 g Toluol (2 Mol.) unter Kühlung allmählich mit etwa 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei Salzsäuregas in Menge entwich. Das Gemisch wurde längere Zeit gut durchgerührt, über Nacht stehen gelassen und alsdann in Wasser von Zimmertemperatur eingetragen, wobei sich ein Öl ausschied.

Dasselbe wurde in Äther aufgenommen, abfiltriert, mit entwässertem Clorcalcium getrocknet und alsdann der Äther wieder abdestilliert.

Das so gereinigte Öl (Ditolylmonochloräthan) wurde mit einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 150 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler etwa eine Stunde gekocht.

Aus der vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid heiß abfiltrierten alkoholischen Lösung schieden sich gewöhnlich alsbald Kristalle ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, mit dem obigen Ditolyläthylen vom Schmelzpunkt 61° gleich zusammengesetzt waren:

0,1501 g Substanz gaben
0,5067 g Kohlendioxyd und
0,1078 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}\,H_{16}$:
C 92,07	92,31 %
H 7,98	7,69 %

und auch in der Kristallform, der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt keinen Unterschied aufwiesen.

Ein Gemisch beider Präparate besaß den gleichen Schmelzpunkt wie die Komponenten.

Bisweilen bleibt die oben erwähnte alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs lange übersättigt und gibt auf Zusatz von Wasser ein Öl, das für sich allein nur sehr schwer erstarrt, leicht dagegen beim Impfen mit dem festen Produkt. Daraus erklärt sich wohl die Angabe von Hepp über die ölige Beschaffenheit seines Kohlenwasserstoffes.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß auch das as-Diphenyläthylen,

$$(C_6H_5)_2C:CH_2,$$

große Neigung zeigt, im Zustande der Überschmelzung — ölig — zu verharren.

Die meisten Autoren beschreiben es demgemäß als ein Öl (vrgl. S. 27).

Redzko hat indessen in einer wenig bekannten (im Chem. Centralblatt nicht referierten) Arbeit[1]) gezeigt, daß das sorgfältig gereinigte Produkt in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann und dann bei 8—9° schmilzt.

Obschon nach dem oben geschilderten Befunde an der Identität des nach dem Verfahren von Hepp dargestellten Kohlenwasserstoffs mit dem aus α,α-Di-p-tolylpropionsäure erhaltenen nicht zu zweifeln war, wurden dennoch beide Präparate durch gelinde Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nach den Angaben von Hepp in Di-p-tolylketon übergeführt.

Dasselbe bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 95°.

[1]) Journal d. russ. physik.-chem. Ges. **22**, 365 (1890).

Nach Hepp schmilzt es bei 94°, während Weiler[1]), sowie Limpricht und Clauss[2]) ebenfalls 95° angeben.

Aus beiden Präparaten des Ketons wurden sodann noch das Oxim und das Phenylhydrazon dargestellt, wobei sich stets volle Identität der Verbindungen ergab.

Di-p-tolylketon,

$$(\overset{(4)}{C}H_3\,C_6\,H_4)_2\,\overset{(1)}{C}O.$$

6 g Kaliumbichromat wurden nach Möglichkeit in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

In die noch nicht ganz erkaltete Lösung wurde 1 g Di-p-tolyläthylen — hergestellt aus Di-p-tolylpropionsäure — eingetragen, worauf sich unter Steigerung der Temperatur und Aufsteigen von Kohlendioxydblasen die Reaktion vollzog.

Das Gemisch wurde einige Zeit digeriert und nach dem Erkalten mit vielem Wasser verdünnt, wobei sich sogleich ein festes Produkt ausschied, das roh den Schmelzpunkt 89° zeigte. Die Ausbeute war fast theoretisch.

Es ist die Verbindung in Übereinstimmung mit den Angaben von Weiler[3]) und O. Fischer[4]) leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

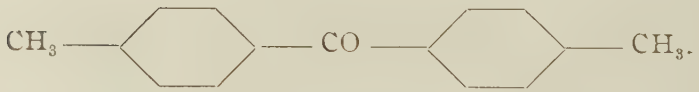
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1184 (1874).
[2]) Ann. d. Chem. **312**, 92 (1900).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1184 (1874).
[4]) Ebenda **7**, 1195 (1874).

Sie kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln von prismatischer Form. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 95°.

Wie bereits oben angedeutet, wurde auch das nach der Methode von Hepp dargestellte, in festem Zustande gewonnene Di-p-tolyläthylen der Oxydation unterworfen.

Das hinterbleibende Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften.

Die Strukturformel des Ketons ist folgende:



Di-p-tolylketoxim,

$(CH_3C_6H_4)_2C:NOH.$

1 g Di-p-tolylketon (Ausgangsprodukt: Di-p-tolylpropionsäure) wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser zwei Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht.

Aus der klaren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein weißer Körper aus, der auf dem Filter gut ausgewaschen wurde.

Derselbe ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin und verdünnten Alkalilaugen.

Aus Alkohol kristallisiert er in farblosen mikroskopischen Blättchen von rhombischer Form, die bei $160^1/_2$—$161^1/_2{}^0$ schmelzen.

Die Kohlenwasserstoff- und die Stickstoffbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben:

I. 0,1628 g Substanz,
0,4763 g Kohlendioxyd und
0,1005 g Wasser.
II. 0,1900 g Substanz,
10,8 ccm feuchten Stickstoff
bei 17° und 705 mm Druck.

	Gefunden: I	II	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
C	79,79	—	80,00%
H	6,86	—	6,66%
N	—	6,13	6,22%

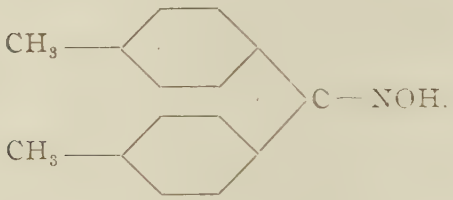
Auf gleiche Weise wurde auch aus dem festen, nach der Vorschrift von Hepp dargestellten Di-p-tolyläthylen das Oxim gewonnen, welches wiederum gleiche Kristallform und gleichen Schmelzpunkt wie das oben beschriebene besaß.

Die Oxime dieser beiden Präparate sind identisch mit dem p-Ditolylketoxim von H. Goldschmidt[1]), für das dieser Forscher den Schmelzpunkt 163° angegeben hat. Errera[2]), der das Oxim gleichfalls

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **23**, 2747 (1890).

[2]) Gazzetta chimica Italiana **21**, 98. Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **24**, R. 214 (1891).

dargestellt hat, fand den Schmelzpunkt 160—162°. Es entspricht der Formel:



Di-p-tolylketonphenylhydrazon.

$(CH_3 C_6 H_4)_2 C : N . NH (C_6 H_5)$.

1 g Di-p-tolylketon (aus Di-p-tolylpropionsäure) wurde in etwa 60%iger Essigsäure gelöst und mit 1,5 g (fast 3 Mol.) Phenylhydrazin zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich schon ein Teil des Hydrazons als zähe Masse ausschied.

Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde in kaltes, salzsäurehaltiges Wasser eingetragen.

Die über Nacht am Boden des Gefäßes abgesetzte Menge, sowie der bereits vorher ausgeschiedene Teil wurden aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

So wurden gelblich gefärbte, kurze, zu Aggregaten vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 100° erhalten.

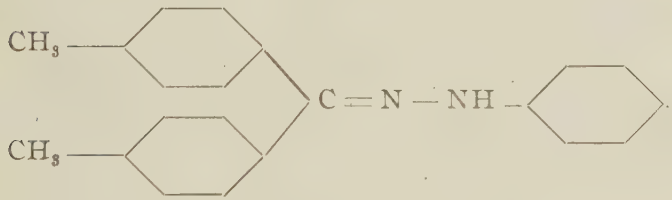
Die Analyse des im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Hydrazons ergab aus:

0,2554 g Substanz
22,3 ccm feuchten Stickstoff
bei 22° und 713 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$:
N 9,30	9,33%

Auch von dem nach Hepp erhaltenen festen Di-p-tolyläthylen ausgehend, wurde auf gleiche Weise ein Phenylhydrazon hergestellt, das — wie zu erwarten war — in der Kristallform und dem Schmelzpunkt dem obigen glich.

Die Struktur der Verbindung wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Somit ist die Identität der beiden vorliegenden, nach verschiedenen Methoden hergestellten Kohlenwasserstoffpräparate erwiesen.

Wenn dieser Kohlenwasserstoff als Di-p-tolyläthylen (oder auch p_2-Ditolyläthen) bezeichnet wird, so stützt sich die Annahme der Parastellung auf die Angaben von Ador und Crafts[1]), die bei der Spal-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 2176 (1877).

tung des entsprechenden Ditolylketons (S. 21) mit Hilfe von schmelzendem Alkali in fast theoretischer Menge Paratoluylsäure,

und keine andere Säure erhielten. Ihr Ditolylketon hatten sie aus Phosgen, Toluol und Aluminiumchlorid dargestellt.

B. Versuch zur Gewinnung des Diphenyläthylens.

Die Methyldiphenylessigsäure oder $\alpha\alpha$-Diphenylpropionsäure[1]) ist zwar bekannt und unschwer darstellbar,[2]) jedoch nicht mit so ergiebiger Ausbeute wie die α-Ditolylpropionsäure.

Sie wurde daher zunächst nur auf ihre Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, quantitativ geprüft und zwar bei 50°:

0,2630 g Substanz gaben
29,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd
bei 14° und 700 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2 - CO$:
CO 12,06	12,39 %.

Bei einem späteren Versuche wurde auf dieselbe Weise, wie sie bei der Gewinnung des Di-p-tolyl-

[1]) Thörner und Zincke, Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1993 (1878).

[2]) C. Boettinger, Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1595 (1881).

äthylens aus Di-p-tolylpropionsäure eingehend geschildert worden ist, eine größere Menge Diphenylpropionsäure der Abspaltung von Kohlenoxyd unterworfen. Es zeigte sich jedoch, daß das nach dem Eintragen in Wasser abgeschiedene Öl — voraussichtlich das as-Diphenyläthylen — auch bei längerem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrte.

Es wurde daher in Äther aufgenommen, filtriert und mit wenigen Körnchen Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers ließ sich das hinterbleibende dunkelgefärbte Öl in der wirksamsten der Brendelschen Kältemischungen[1]), nämlich in einem innigen Gemisch von 300 g Schnee $118^1/_2$ g Ammoniumrhodanat und $163^1/_2$ g Natriumnitrat, bei -27^0 zum Erstarren bringen.

Da das Produkt jedoch offenbar noch nicht völlig rein und nicht in genügender Menge vorhanden war, um es durch Destillation weiter zu reinigen, konnte die analytische Bestätigung, daß das erwartete Diphenyläthylen vorlag, noch nicht herbeigeführt werden. Es begann unscharf schon unter 0^0 zu schmelzen. Vrgl. S. 20.

C. Kondensation von Brenztraubensäure mit ortho-, para- und meta-Xylol.

Schon Boettinger hat angegeben, daß sich auch das m-Xylol mit Brenztraubensäure kondensieren läßt, hat aber das Reaktionsprodukt nicht beschrieben.

[1]) Biedermanns Chemiker-Kalender 1902, Beilage S. 81.

Es wurden nun alle drei Xylole der Einwirkung auf Brenztraubensäure unterworfen. Überraschenderweise nahm die des p-Xylols einen wesentlich andern Verlauf, als die des o- und des m-Isomeren.

Die aus der Kondensation des o- und des m-Xylols erhaltenen tertiären Säuren erfuhren wiederum sehr leicht eine quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd.

I. Kondensation von Brenztraubensäure mit o-Xylol.

αα-Di-o-xylylpropionsäure,

$$\left[{}^{(3.4)}_{(}CH_3)_2\,C_6\,H_3\right]_2\,{}^{(1)}C(CH_3)\,.\,COOH.$$

In etwa 80 ccm konzentrierte, auf — 10° abgekühlte Schwefelsäure, wurden 10 g Brenztraubensäure (1 Mol.) allmählich unter Umrühren eingetropft. Alsdann wurden nach und nach unter intensivem Rühren mittels der Rabeschen Turbine 26 g o-Xylol (etwas mehr als 2 Mol.) hinzugegeben. Um eine Zersetzung des Reaktionsproduktes zu vermeiden, wurde das Gemisch bei einer Temperatur von — 10° gehalten. Nach Verlauf von etwa einer halben Stunde wurde die dunkelrote, dickflüssige Masse in etwa ein Liter Wasser von Zimmertemperatur eingetragen, worauf sich eine klebrige, weiße Masse ausschied, die alsbald erstarrte. Dieselbe wurde durch Lösen in Natriumcarbonat, Filtrieren und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Sie erwies sich als leicht löslich in warmem Benzol, wenig löslich in siedendem Ligroin.

Sie kristallisiert aus Aceton und Eisessig, sowie aus verdünntem Alkohol. Aus letzterem wurde sie

in farblosen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten, abgestumpften, flachen Prismen erhalten, die für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden. Schmelzpunkt 149°.

I. 0,1730 g Substanz gaben
0,5151 g Kohlendioxyd und
0,1238 g Wasser.

II. 0,1914 g Substanz gaben
0,5684 g Kohlendioxyd und
0,1366 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{22}O_2$:
C	81,20	81,01	80,85%
H	7,94	7,92	7,80%.

Baryumsalz der Di-o-xylylpropionsäure.

0,4 g der obigen Säure wurden in möglichst wenig Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak weggekocht. Auf Zusatz von Baryumchloridlösung schied sich in der Kälte ein weißer Niederschlag ab, der auf dem Filter gut ausgewaschen und alsdann aus Alkohol von etwa 93% umkristallisiert wurde. Der ausgeschiedene kristallinische, weiße Niederschlag wurde im Exsiccator und dann bei 80° getrocknet.

Analysiert wurde das Salz durch Abrauchen mit destillierter Schwefelsäure und Wägung des gebildeten Baryumsulfates:

0,2160 g Substanz gaben
0,0715 g Baryumsulfat.

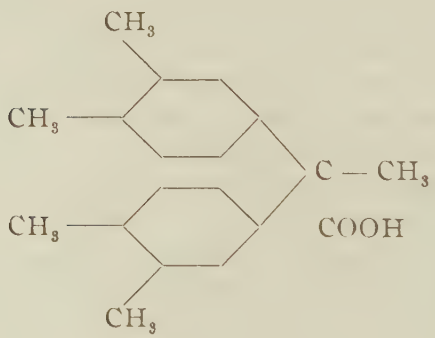
Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2$ ba:
Ba 19,49	19,65 %

Die quantitative Kohlenoxydabspaltung wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur gehalten; erst zum Schluß wurde auf 30—40° erwärmt:

0,5196 g Substanz ergaben
47,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
23° und 713 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2$—CO:
CO 9,69	9,92 %

Daß der Brenztraubensäurerest gegenüber den beiden Methylgruppen des Xylols (3,4) in die Stellung 1 eingegriffen hat, ist zwar nicht besonders bewiesen, jedoch äußerst wahrscheinlich, und so dürfte der $\alpha\alpha$-Di-o-xylylpropionsäure die Strukturformel:



zukommen.

as-Di-o-xylyläthylen,

$$\left[{}^{(3.4)}(CH_3)_2\,C_6\,H_3\right]_2\,{}^{(1)}C : CH_2.$$

4 g Di-o-xylylpropionsäure wurden in 100 ccm destillierter Schwefelsäure unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, was etwa drei bis vier Stunden in Anspruch nahm. Die klare, braungelbe Lösung wurde sodann in 400 ccm Wasser unter Umrühren in dünnem Strahle eingetragen. Es schied sich ein weißer Körper aus, der in der Lösung sehr fein suspendiert war und sich beim Stehen über Nacht am Boden absetzte. Er ist in der Kälte schon sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, in Chloroform zerfließlich, leicht löslich auch in Eisessig sowie in siedendem Alkohol. Aus letzterem scheidet er sich nach längerem Stehen in mikroskopischen, rundlichen Formen vom Schmelzpunkt 73—74° aus.

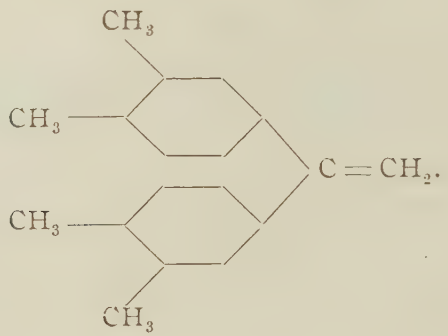
I. 0,1532 g Substanz gaben
0,5160 g Kohlendioxyd und
0,1200 g Wasser.

II. 0,1872 g Substanz gaben
0,6299 g Kohlendioxyd und
0,1453 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}\,H_{20}$:
C	91,86	91,77	91,53%
H	8,70	8,62	8,47%.

Unter der Voraussetzung, daß bei der *αα*-Di-o-xylylpropionsäure der Brenztraubensäurerest in die auf Seite 30 angegebene Stellung eingegriffen hat,

ist für das Di-o-xylyläthylen nachstehende Formel gerechtfertigt:



Es unterlag keinem Zweifel, daß auch dieser Kohlenwasserstoff durch gelinde Oxydation ein Keton:

$$[(CH_3)_2\,C_6\,H_3]_2\,CO,$$

liefern würde.

Da von den symmetrisch alkylierten Benzophenonen bisher nur wenige bekannt sind, wurde das eben genannte hergestellt.

3,4,3′,4′-Tetramethylbenzophenon,

$$\left[\overset{(3,4)}{(CH_3)_2}\,C_6\,H_3\right]_2\overset{(1)}{CO}.$$

Wie bei der Oxydation des Di-p-tolyläthylens wurden auch hier 6 g fein gepulvertes Kaliumbichromat nach Möglichkeit in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Wegen der Anhäufung von oxydablen Methylgruppen im Molekül des Kohlenwasserstoffes sollte die Oxydation möglichst milde ausgeführt werden, weshalb das Gemisch zuerst abgekühlt und dann

erst mit 1 g Di-o-xylyläthylen versetzt wurde. Dabei trat jedoch keine Reaktion ein, sondern erst nach einigem Erwärmen.

Bei einem weiteren Versuche wurde der Kohlenwasserstoff sogleich in die noch warme Oxydationsmischung eingetragen, wobei die Reaktion unter Entweichen von Kohlendioxydblasen sofort begann. Sie verlief bei ungefähr 90°.

Aus der erkalteten, stark mit Wasser verdünnten Lösung schied sich momentan das gebildete Keton aus.

Es ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, schwerer in Äther und fast unlöslich in Ligroin.

Aus Alkohol kristallisiert es in mikrokristallinischen Gebilden, die sich gleich dem zugehörigen Äthylen zu rundlichen Aggregaten zusammenballen. Schmelzpunkt 140°.

Für die Analyse wurde die Substanz gepulvert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

0,1912 g Substanz gaben
0,5997 g Kohlendioxyd und
0,1331 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}O$:
C 85,54	85,72%
H 7,73	7,56%.

3, 4, 3′ 4′-Tetramethylbenzophenonoxim,

$$\left[\overset{(3,4)}{(CH_3)_2}\,C_6H_3\right]_2\overset{(1)}{C}:NOH.$$

1 g des oben beschriebenen Ketons, in Alkohol gelöst, wurde zu einer wäßrigen Lösung von 1,2 g

salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natriumhydroxyd gesetzt und etwa zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht.

Aus der klaren Lösung fiel bei starker Verdünnung mit Wasser ein weisser Körper aus, der auf dem Filter gut ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

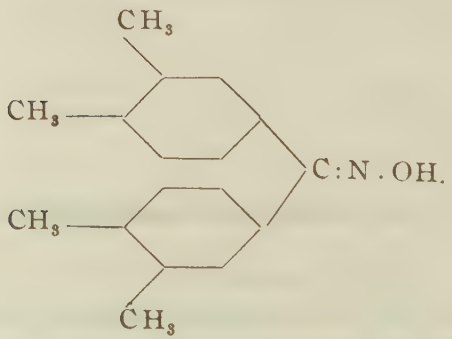
Die Kristalle haben prismatische Form und schmelzen bei 147°.

Die Stickstoffbestimmung des im Vakuumexsiccator getrockneten Oxims ergab aus:

0,2410 g Substanz
13 ccm feuchten Stickstoff bei
23° und 713 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO$:
N 5,73	5,53%

Die Strukturformel für dasselbe ist die folgende:



3, 4, 3′ 4′-Tetramethylbenzophenonphenylhydrazon,
$\left[{}^{(3.4)}(CH_3)_2\,C_6\,H_3\right]_2{}^{(1)}C : N . NH(C_6\,H_5)$.

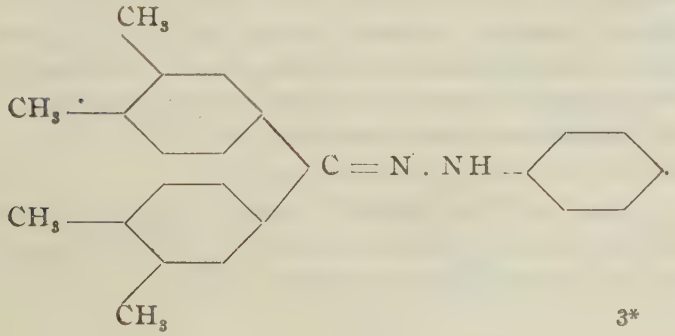
1 g 3, 4, 3′ 4′-Tetramethylbenzophenon wurde in 75%iger Essigsäure gelöst und mit 1,2 g Phenylhydrazin (etwa 3 Mol.), welches ebenfalls in 75%iger Essigsäure gelöst war, 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sich eine braune, zähe Masse abschied. Dieselbe wurde mit der Lösung in salzsäurehaltiges Wasser von Zimmertemperatur eingetragen und die nach längerem Stehen am Boden des Gefäßes abgesetzte Menge des entstandenen Körpers aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Der hellgelbe, mikrokristallinische Niederschlag schmilzt bei 130°. Die Analysensubstanz wurde im Vakuum getrocknet:

0,1484 g Substanz gaben
12 ccm feuchten Stickstoff bei
24° und 712 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}\,H_{24}\,N_2$:
N 8,51	8,53%.

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten Phenylhydrazon:



II. Kondensation von Brenztraubensäure mit p-Xylol.

2, 5-Dimethyl-atropasäure,

$$(\overset{(2.5)}{C}H_3)_2 C_6 H_3 . \overset{(1)}{C}(:CH_2) . COOH.$$

Die Kondensation von p-Xylol mit Brenztraubensäure geht zwar auch unter den beim o-Isomeren angegebenen Bedingungen vor sich; doch hat sich die folgende, etwas abgeänderte Arbeitsweise besser bewährt:

25 g p-Xylol wurden allmählich unter stetem Rühren mittels einer Turbine in etwa 80 ccm auf $+5^0$ abgekühlte destillierte Schwefelsäure eingetragen, wobei es breiig erstarrte.

Nun wurden unter fortgesetztem intensivem Rühren 10 g Brenztraubensäure tropfenweise hinzugefügt und das Reaktionsgemisch etwa 2 Stunden lang bei 10^0 gehalten, worauf die dunkelrot gefärbte, dickflüssige Menge in ein Liter Wasser vorsichtig eingetragen wurde.

Über Nacht schied sich eine schwach gelb gefärbte, etwas zähe Masse ab. Dieselbe wurde in Ammoniak gelöst und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt. Nach Verlauf von 1—2 Tagen hatten sich schwefelhaltige Baryumsalze und andere Nebenprodukte am Boden und an den Wandungen des Gefäßes abgesetzt, während das Salz der Hauptmenge in Lösung geblieben war.

Aus der abfiltrierten, klaren Lösung wurden mit verdünnter Salzsäure etwa 7 g einer Säure als weißer Niederschlag ausgefällt.

Dieselbe ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; ziemlich leicht in Benzol. In siedendem Wasser löst sie sich sehr schwer, ist jedoch daraus kristallisierbar.

Die aus verdünntem Alkohol gewonnenen farblosen, rhombischen Täfelchen sind oft zu federartigen Aggregaten vereinigt und schmelzen bei 130—131°.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

I. 0,1990 g Substanz gaben
0,5454 g Kohlendioxyd und
0,1270 g Wasser.

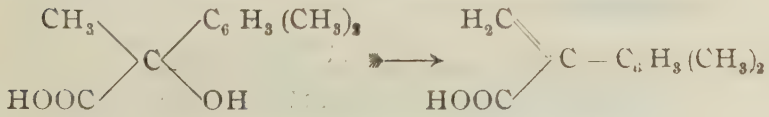
II. 0,1796 g Substanz gaben
0,4930 g Kohlendioxyd und
0,1142 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:
C	74,75	74,86	75,00%
H	7,09	7,07	6,82%.

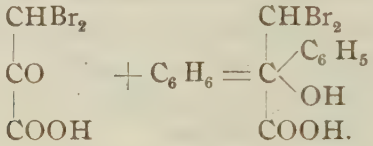
Die Analyse läßt erkennen, daß hier nicht 2 Moleküle p-Xylol zur Einwirkung gelangt sind, sondern die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C_3H_4O_3 + C_8H_{10} = C_{11}H_{12}O_2 + H_2O.$$

Die Reaktion läßt sich durch die Annahme deuten, daß zuerst ein Additionsprodukt entstanden ist, welches alsdann durch intramolekulare Wasserabspaltung in eine Dimethylatropasäure übergegangen ist, wie es nachstehendes Schema veranschaulicht:

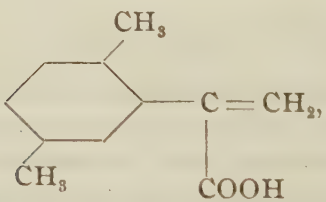


Eine Addition dieser Art, wie sie bei Aldolkondensationen allgemein ist, beobachtete Böttinger[1]) bei einem Derivat der Brenztraubensäure, nämlich der Dibrombrenztraubensäure; $CHBr_2 . CO . COOH$, gelegentlich ihrer Kondensation mit Benzol. Es entstand dabei eine Dibromatrolactinsäure:



Die Richtigkeit der obigen Auffassung ergibt sich daraus, daß die Säure aus Brenztraubensäure und p-Xylol 1. in Soda gelöst, zugesetzte verdünnte Kaliumpermanganatlösung augenblicklich braun färbt, also die Reaktion[2]) der ungesättigten Säuren zeigt, 2. Wasserstoff und 3. Brom addiert, was unten näher ausgeführt werden wird.

Demnach ist die Säure als Dimethyl-atropasäure,



zu bezeichnen.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1236 (1881).
[2]) Baeyer, Ann. d. Chem. **245**, 146 (1888).

Silbersalz der 2, 5-Dimethyl-atropasäure,

$$(CH_3)_2\,C_6\,H_3\,\overset{(1)}{C}(:CH_2)\,.\,COOAg.$$

0,3 g der obigen Säure wurden in möglichst wenig Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniakgas durch Einleiten eines von Kohlendioxyd freien Luftstromes in die Lösung vertrieben. Dieselbe wurde alsdann filtriert und mit frisch filtrierter Silbernitratlösung in geringem Überschusse versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und auf poröses Porzellan gebracht, das vorher gut abgerieben und mit Äther abgespült war.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes ergab aus:

0,0946 g Substanz
0,0362 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}\,H_{11}\,O_2\,Ag$:
Ag 38,27	38,16 %.

Die vorliegende Säure ist keine tertiäre, da das Kohlenstoffatom, an welchem die Carboxylgruppe haftet, nur an zwei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist. Immerhin ist sie mit den tertiären Säuren vergleichbar, insofern jenes Kohlenstoffatom mit keinen anderen als weiteren Kohlenstoffatomen in Bindung steht.

Es war daher von Interesse, festzustellen, wie sich eine solche Säure gegenüber konzentrierter Schwefelsäure verhalten würde.

Die Versuche ergaben, daß zwar auch hier eine Entziehung von Kohlenoxyd stattfindet, jedoch erst

bei viel höherer Temperatur und keineswegs quantitativ.

Die Abspaltung begann minimal bei 70°, wurde bei 110—120° stärker und war bei etwa 220° beendet:

I. 0,2876 g Substanz gaben
19,8 ccm Kohlenoxyd
bei 16° und 713 mm Druck.

II. 0,2716 g Substanz gaben
20,3 ccm Kohlenoxyd
bei 15° und 708 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11} H_{12} O_2 - CO$:
CO	7,55	8,17	15,91 %

Es läßt sich aber nicht mit Sicherheit behaupten, daß das entwickelte Kohlenoxyd der Carboxylgruppe entstammt, weil nämlich in diesem Falle die Schwefelsäure auch oxydierend gewirkt hatte.

Das wurde festgestellt, indem das entweichende Gas vor dem Auffangen über analytischer Kalilauge durch eine Lösung von Natriumbicarbonat geleitet wurde, die nach Beendigung des Versuches Jodlösung entfärbte und beim Ansäuern Schwefeldioxyd entwickelte.

Eine Entscheidung über die Art der Kohlenoxydabspaltung kann nur die nähere Untersuchung des hinterbliebenen Reaktionsproduktes liefern, die noch aussteht.

Auch die **Atropasäure** (von E. Merck, Darmstadt) verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure ähnlich, spaltet also Kohlenoxyd nicht in glatter Reaktion ab. Die Menge desselben wird durch die Dauer des Erhitzens und die Höhe der Temperatur

bedingt. Bei der zweiten Bestimmung (s. unten) zum Beispiel wurden bis 140° ungefähr 90 Prozent der erhaltenen Gesamtmenge von Kohlenoxyd entwickelt, der Rest unter gleichzeitiger reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd (etwa 80 ccm) beim Erhitzen bis 250°.

Bei dieser Temperatur wurde der Versuch abgebrochen, weil nun das noch immer in geringer Menge gebildete Kohlenoxyd offenbar ganz oder teilweise von einer Oxydation der Substanz herrührte.

I. 0,2474 g Substanz gaben
28,8 ccm Kohlenoxyd
bei 15° und 697 mm Druck.

II. 0,3540 g Substanz gaben
50,4 ccm Kohlenoxyd
bei 16° und 720 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_9 H_8 O_2 - CO$:
CO 12,53	15,77	18,92%

2,5-Dimethyl-hydratropasäure,

$$(\overset{(2.5)}{CH_3})_2 C_6 H_3 . \overset{(1)}{C}H(CH_3) . COOH.$$

1 g Dimethyl-atropasäure wurde in verdünnter Sodalösung gelöst, mit 50 g 8%igem Natriumamalgam nach und nach versetzt und damit unter zeitweisem Einleiten von Kohlendioxyd 4—5 Tage lang digeriert.

Aus der filtrierten alkalischen Lösung fällt bei Zusatz von verdünnter Salzsäure die dihydrierte Säure aus. Dieselbe ist sehr leicht, schon in der Kälte, löslich in Methyl- und Äthylakohol sowie in Aceton. Sie

kristallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in farblosen, flachen, millimeterlangen Nadeln. In kochendem Wasser löst sich die Säure schwer und kristallisiert daraus in Täfelchen, die zum Teil als Rhomben erscheinen, meist aber sechsseitig sind, indem zwei Rhombenecken abgestumpft sind.

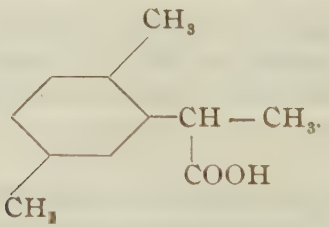
Die aus verdünntem Alkohol gewonnenen Kristalle vom Schmelzpunkt 115—116° wurden im Vakuum getrocknet und analysiert:

I. 0,2046 g Substanz gaben
0,5530 g Kohlendioxyd und
0,1486 g Wasser.

II. 0,1888 g Substanz gaben
0,5122 g Kohlendioxyd und
0,1360 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{14}O_2$:
C	73,70	73,99	74,16%
H	8,07	8,00	7,87%.

Analyse und Entstehungsweise bedingen folgende Strukturformel:



Eine Säure dieser Art dürfte in alkalischer Lösung zugesetzte verdünnte Chamäleonlösung

nicht reduzieren. Der Versuch entsprach der Erwartung, indem keine Braunfärbung eintrat.

2,5-Dimethyl-atropasäure-dibromid,

$$(\overset{(2.5)}{CH_3})_2\, C_6\, H_3\, .\, \overset{(1)}{C}Br(CH_2Br)\, .\, COOH.$$

1 g Dimethyl-atropasäure wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 10 ccm einer Lösung von 2,4 g Brom in 24 ccm Schwefelkohlenstoff (entsprechend einem Molekül Säure auf etwas mehr als ein Molekül Brom) nach und nach versetzt.

Anfangs trat eine allmähliche Entfärbung der Lösung ein, indem das Brom additiv, d. h. ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, aufgenommen wurde.

Nach Zugabe des Restes der bromhaltigen Lösung blieb eine geringe Braunfärbung bestehen.

Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schied sich ein kristallinischer Körper ab, der aus Benzol und Chloroform kristallisierbar war.

Aus letzterem Lösungsmittel wurden farblose Prismen erhalten, die auch bei hundertfacher Vergrößerung noch sehr kurz erschienen und bei 153° unter Zersetzung schmolzen, indem Bromwasserstoff entwich.

Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz:

0,1620 g Substanz gaben
0,1830 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}\, H_{12}\, O_2\, Br_2$:
AgBr 48,08	47,62%

IV. Kondensation von Brenztraubensäure mit m-Xylol.

αα-Di-m-Xylylpropionsäure,

$$\left[(\overset{(2.4)}{CH_3})_2\, C_6\, H_3\right]_2 \overset{(1)}{C}(CH_3) . COOH.$$

Wendet man bei der Kondensation von Brenztraubensäure mit m-Xylol die gleiche konzentrierte Schwefelsäure von etwa 95% wie bei den übrigen Kondensationen an, so beobachtet man selbst bei -15^0 schon eine Abspaltung von Kohlenoxyd und man erhält ein Produkt, welches schwer zu verarbeiten ist.

Dagegen hat sich die Anwendung einer 90%igen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,82 als zweckmäßig erwiesen.

Es wurde dabei so verfahren, wie es bereits beim p-Isomeren angegeben ist, mit dem Unterschiede, daß nicht bei -10^0, sondern bei 0^0 durchgerührt wurde und zwar 3—4 Stunden.

Aus der in Wasser eingetragenen Flüssigkeit schied sich die Säure bei längerem Stehen aus, wenn man das überschüssige Xylol verdunsten ließ. Dieselbe wurde mit Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die erhaltene Lösung mit Äther durchgeschüttelt und alsdann die abgelassene alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des gelösten Äthers gelinde erwärmt. Aus der auf $1^1/_2$ l verdünnten, nochmals filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein weißer Niederschlag von etwa 8 g der Säure.

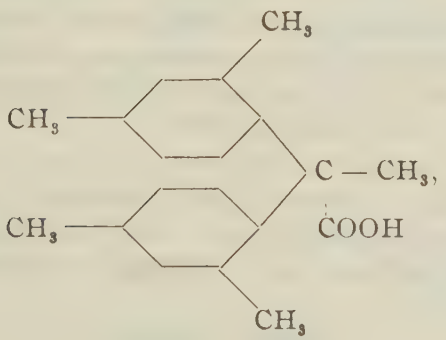
Dieselbe ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Sie kristallisiert aus wässerigem Alkohol in dicken Täfelchen mit rhombischer Oberfläche, oft zu Aggregaten vereinigt, oder auch in sechsseitigen, zugespitzten Prismen, vom Schmelzpunkt 168—169°. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Vakuum getrocknet.

0,1696 g Substanz gaben
0,5012 g Kohlendioxyd und
0,1193 g Wasser.

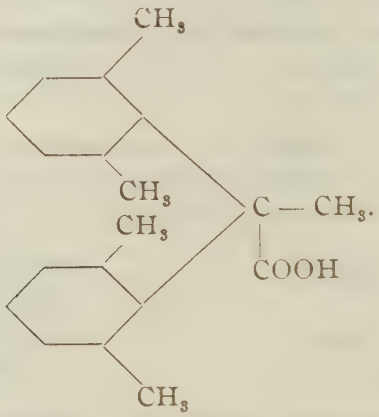
Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2$:
C 80,60	80,85%
H 7,81	7,80%.

Die in der Überschrift angenommene Konstitutionsformel:



ist bezüglich der Stellung der Methylgruppen nicht ganz sicher. Es ist nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß der Brenztraubensäurerest

zwischen die beiden Methylgruppen eingetreten ist, wie es nachstehendes Schema veranschaulicht:



Silbersalz der αα-Di-m-xylylpropionsäure.

$$\left[{}^{(2.4)}_{(}CH_3)_2\,C_6\,H_3\right]_2{}^{(1)}C\,(CH_3)\,.\,COOH.$$

Ein kleiner Teil der Säure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniakgas weggekocht und zu der filtrierten Lösung Silbernitratlösung in geringem Überschuß zugesetzt.

Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde auf abgeriebenen porösen Ton gebracht, der zuvor mit Äther abgespült war. Das im Vakuum getrocknete, alsdann im Porzellantiegel verglühte Salz ergab aus:

0,1210 g Substanz
0,0332 g Silber

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}\,H_{21}\,O_2\,Ag$:
Ag 27,43	27,76%

Mit konzentrierter Schwefelsäure spaltet diese Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd ab.

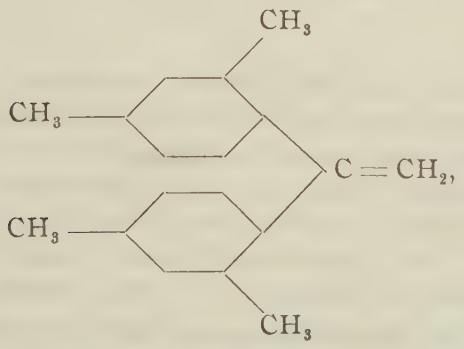
Bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds wurde bis auf 50° erwärmt:

0,2416 g Substanz gaben
21,8 ccm Kohlenoxyd
bei 15° und 700 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19} H_{22} O_2 - CO$:
CO 9,75	9,92%

Da die Ausbeute an ganz reiner Säure aus den erhaltenen 8 g Rohprodukt nur gering war, wurde von der Untersuchung des bei der Kohlenoxydabspaltung hinterbliebenen Produktes Abstand genommen.

Immerhin wurde beobachtet, daß beim Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser ein weißer, fester Körper sich ausschied, der aller Wahrscheinlichkeit nach als as-Di-m-xylyläthylen,



zu betrachten ist.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde festgestellt, daß die quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd, welche die Triphenylessigsäure und Substitutionsprodukte derselben bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erfahren, auch bei solchen tertiären Säuren eintritt, bei denen eine Arylgruppe der Triphenylessigsäure durch eine Alkylgruppe ersetzt ist.

2. Während aus den Triphenylessigsäuren als Produkt der Kohlenoxydabspaltung triphenylierte Carbinole erhalten worden waren, ergaben die untersuchten Methyldiarylessigsäuren einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, ein unsymmetrisches Diaryläthylen, dessen Entstehung auf einer inneren Anhydrisierung des primär gebildeten entsprechenden Carbinols beruhen dürfte, zum Beispiel:

$$(C_6H_5)_2\underset{OH}{C} . CH_3 = (C_6H_5)_2C : CH_2 + H_2O.$$

3. Das aus Methyldi-p-tolylessigsäure erhaltene as-Di-p-tolyläthylen ist ein bei 61° schmelzender Körper, der mit einem von Hepp auf anderem Wege dargestellten, jedoch als Öl beschriebenen Kohlenwasserstoffe durch den direkten Vergleich identifiziert wurde. Das Hepp'sche Produkt befand sich anscheinend im Zustande der Überschmelzung.

4. Die Brenztraubensäure läßt sich nicht nur, wie bereits von Böttinger angegeben wurde, mit Benzol, Toluol und m-Xylol kondensieren, sondern

auch mit o- und p-Xylol, doch ist der Verlauf der Reaktion beim p-Xylol abweichend von dem in den andern Fällen. Es entsteht nämlich nicht eine der Methyldiphenylessigsäure analoge Verbindung:

$$CH_3 . CO . COOH + C_6 H_6 =$$
$$H_2O + CH_3 . C(C_6 H_5)_2 . COOH,$$

sondern eine Dimethylatropasäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HOOC \end{matrix} \Big\rangle CO + C_6 H_4 \overset{(1.4)}{(CH_3)_2} =$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ HOOC \end{matrix} \Big\rangle C . C_6 H_3 \overset{(1.4)}{(CH_3)_2} + H_2O.$$

Dieselbe wurde als solche näher charakterisiert.

5. Letztere Säure wie auch die Atropasäure selbst spalten, mit Schwefelsäure erhitzt, zwar auch Kohlenoxyd ab, jedoch erst bei viel höherer Temperatur als die vorstehend genannten tertiären Säuren und keineswegs quantitativ, indem die Schwefelsäure auch oxydierend wirkt.

Lebenslauf.

Als Sohn des Gutsbesitzers Anton Reintke und seiner Gattin Elisabeth geb. König wurde ich am 13. Juli 1878 zu Schederberge (Westfalen) geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Meine Vorbildung erhielt ich auf der Rektoratschule zu Brakel, dem Gymnasium zu Brilon und in der Privatlehranstalt Berg zu Oberlahnstein.

Von Oktober 1899 an studierte ich Naturwissenschaften, speziell Chemie, an den technischen Hochschulen zu Braunschweig, Karlsruhe und München sodann (seit Anfang des Sommersemesters 1903) an der Universität Freiburg in der Schweiz. An letzterer Hochschule bestand ich im Mai 1905 die mündliche Doktorprüfung.